Ueber

einige 1,7-Naphtalinderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

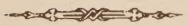
einer

Hohen phil. Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

S. Zinberg,
dipl. chem.

aus Theophipol (Russland).



Posen.
Hofbuchdruckerei W. Decker & Co. (A. Röstel).
1896.

einige 1,7-Naphtalinderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen phil. Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

E. Zinberg

aus Taschkent-Russland

Basel.

Buchdruckerei W. Drugulin & Cie. (L. Lange).

1898.

Seiner lieben Schwester

und

seinem theuern Schwager

aus Liebe gewidmet

vom Verfasser.

Seiner lieben Schwester

und

seinem theuern Schwager

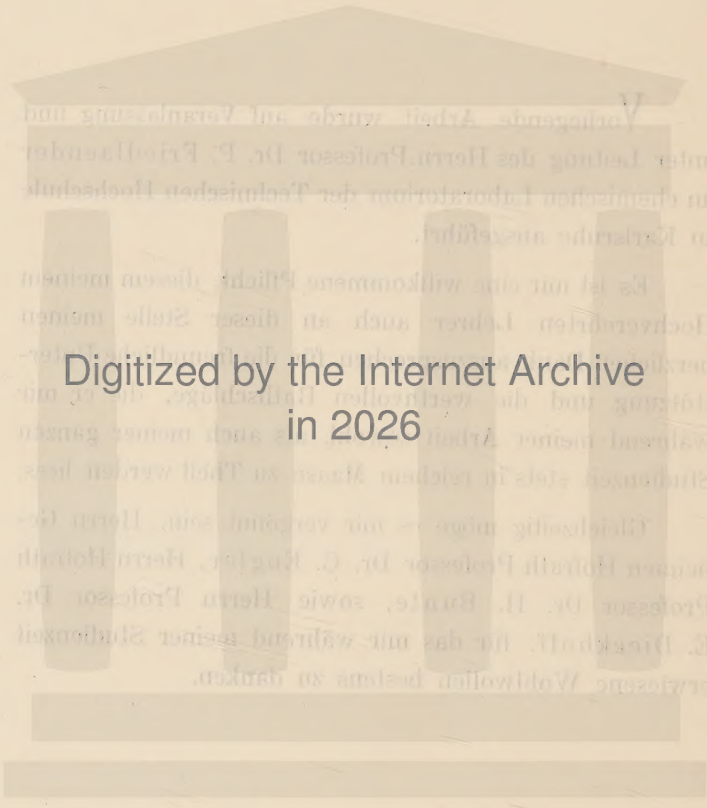
aus Liebe gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. Friedlaender im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, diesem meinem Hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung und die werthvollen Rathschläge, die er mir während meiner Arbeit sowohl, als auch meiner ganzen Studienzeit stets in reichem Maase zu Theil werden liess.

Gleichzeitig möge es mir vergönnt sein, Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Engler, Herrn Hofrath Professor Dr. H. Bunte, sowie Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff, für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen bestens zu danken.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0041

Einleitung.

Im Jahre 1869 haben fasst gleichzeitig Eller[1]) und Schäffer[2]) die beiden isomeren Naphtole nach dem Kolbeschen Salycilsäureverfahren in die entsprechenden Carbonsäuren umgewandelt. Die so erhaltenen Oxycarbonsäuren unterscheiden sich wesentlich von den entsprechenden Benzolderivaten durch die grosse Leichtigkeit, mit der sie die Carboxylgruppe verlieren und in α- resp. β-Naphtol oder in die entsprechenden Derivate übergehen[3]). Salpetrige Säure bewirkt Spaltung in Kohlensäure und Nitroso-α-Naphtol. In ähnlicher Weise wirkt Salpetersäure ein. Die α-Verbindung geht dabei in Binitronaphtol über.

Nach den bisherigen Angaben zeigen auch die Derivate dieser Säuren diese leichte Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe. Die α-Oxynaphtolmonosulfosäure z. B. dürfte nicht im Stande sein Azofarbstoffe zu bilden, da die Orthostellung zum Hydroxyl durch Carboxylgruppe und die Parastellung durch die Sulfogruppe besetzt ist. Es ergab sich aber umgekehrt, dass sie einen Azofarbstoff sehr leicht bildet, der mit dem aus 1,4 Naphtolsulfosäure erhaltenen Benzolfarbstoff vollkommen identisch ist. Es wird also die Carboxylgruppe glatt abgespalten.

---

[1]) Ann. f. Chem. u. Pharm. 152, 277.

[2]) „ „ „ „ „ 152, 291.

[3]) Ber. d. chem. Ges. 20, 1274.

Das gleiche Verhalten zeigt die α-Oxynaptoldisulfosäure. Beide Säuren gehen schon beim Kochen ihrer sauren Lösung in die entsprechende Naphtolsulfosäuren über.

Auch Salpetersäure wirkt leicht ein, wobei Nitronaphtole entstehen[1]).

Anderen Reagentien gegenüber zeigt die Carboxylgruppe eine auffallende Beständigkeit. Es schien von Interesse den Einfluss verschiedener substituirender Gruppen auf die Carboxylgruppe zu untersuchen und ich habe desshalb die α-Oxynaphtoldisulfosäure nach verschiedenen Richtungen hin untersucht.

Durch Schmelzen dieser Säure mit Aetznatron wurde eine Sulfogruppe sehr leicht durch Hydroxyl ersetzt. Dass nämlich die Sulfogruppe in 7-stellung durch Hydroxyl ersetzt wurde und nicht die in 4-stellung, war a priori wahrscheinlich aus der Erwägung, dass nach den bisherigen Erfahrungen über die Festigkeit der Bindung von Sulfogruppen im Naphtalinkern, die Sulfogruppe 7 sehr leicht, die Sulfogruppe 4 (z. B. in 1,4 Naphtolsulfosäure) dagegen sehr schwer gegen Hydroxyl beim Schmelzen mit Aetznatron ausgetauscht wird. Umgekehrt spalten verdünnte Mineralsäuren in der Hitze und Natriumamalgam die Sulfogruppe 4 leichter als die Sulfodruppe 7 ab. Auch experimentell wurde dies bestätigt, indem es mir gelang (auf was ich noch später zurückkommen werde) durch geeignete Versuchsbedingungen aus der Säure sowohl einerseits die Sulfogruppe wie anderseits die Carboxylgruppe durch Wasserstoff zu ersetzen und die

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 23, 806.

Constitution durch Ueberführung in bekannte Substitutionsproducte mit aller Schärfe festzustellen.

Beim Erhitzen dieser Säure mit ziemlich verdünnter Schwefelsäure wurde merkwürdiger Weise die Sulfogruppe quantitativ eliminirt, während die Carboxylgruppe unangegriffen blieb. Die so entstandene 1,7,2-Dioxynaphtolsäure zeigt im Vergleich zu α-Naphtolcarbonsäure grosse Festigkeit der Carboxylgruppe. Beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren findet keine Veränderung statt, erst beim Erhitzen im Rohr bei 160° oder beim Kochen mit Anilin wird Kohlensäure abgespalten wobei das von A. Emmert[1]) dargestellte 1,7-Dioxynaphtalin entsteht.

Beim Erhitzen der Dioxynaphtolsäure bei höherer Temperatur mit conc. Ammoniak, spaltet sich gleichfalls die Carboxylgruppe ab, aber auch die Hydroxylgruppen werden dabei angegriffen, und zwar je nach den Versuchsbedingungen wird eine oder beide derselben durch Amid ersetzt. Im ersten Falle ensteht das bisher noch unbekannte 7,1-Amidonaphtol, im letzten Falle ensteht das von Friedländer und Szymanski[2]) dargestellte 1,7-Naphtylendiamin, welches als Beweis dienen kann für die Stellung dieser Substitutionsproducte.

Es wurde ferner das Verhalten der Dioxynaphtomonosulfosäure beim Erhitzen mit Wasser im Rohr untersucht. Der Versuch ergab, dass dabei nicht nur die Carboxylgruppe sondern auch die Sulfogruppe abgespalten wird, und 1 : 7 Dioxynaphtalin entsteht. Beim

[1]) Ann. 241, 371.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 25, 2082.

Erhitzen des Natronsalzes dieser Säure unter denselben Bedingungen wird aber nur die Carboxylgruppe abgespalten, wobei die 1,7,4-Dioxysulfosäure entsteht.

Auch bei der α-Oxynaphtoldisulfosäure wurde ihr Verhalten gegen mässig verdünnter 50 % Schwefelsäure untersucht. Das Verhalten dieser Säure erwies sich dem der Dioxysulfosäure vollkommen Analog. Auch bei ihr blieb die Carboxylgruppe vollständig erhalten und die Sulfogruppe eliminirt, wobei 1,2,8-Oxynaphtolmonosulfosäure entstand.

Es wurde zuletzt die so erhaltene 1,2,7-Oxynaphtolmonosulfosäure mit Aetznatron erhitzt. Man könnte erwarten, dass dies zur Dioxynaphtolsäure füren wird. Es ergab sich aber, dass dabei auch die Carboxylgruppe theilweise angegriffen wird, indem sich nicht nur Dioxynaphtolsäure bildete, sondern auch 1,7-Dioxynaphtalin, und zwar letzteres in überwiegender Menge.

Experimenteller Theil.

Die als Ausgangsmaterial benutzte Disulfo-α-naphtolcarbonsäure bildet sich, nach den Angaben von K. König[1], beim Sulfuriren von α-Naphtolcarbonsäure mit 4 Th. rauchender Schwefelsäure. Es entsteht hierbei zunächst 1,2,4-Naphtolcarbonsulfosäure, bei weiteren Sulfuriren tritt eine zweite Sulfogruppe in die Stellung 7. Die gebildete Disulfosäure kann durch Behandeln mit conc. Kochsalzlösung von gleichzeitiger in sehr geringer Menge entstandener 1,2,4,6-Verbindung getrennt und als saures Natronsalz abgeschieden werden. Die Säure wurde bereits von König durch Darstellung des sauren Kalium- und des neutralen Baryumsalzes charakterirsirt. Wir erwähnen noch das saure Natriumsalz, welches aus der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung in gut ausgebildeten compacten Tafeln auskrystallisirt und die Zusammensetzung

$$C_{10}\,H_4\,(COOH)\,(OH)\,(SO_3\,Na)_2 + 6\,H_2\,O$$

besitzt.

Analyse:

a) Wasserbestimmung:

0,4465 Gr. Sub. verloren beim Trocknen 0,0957 Gr. H_2O = 21,43 %

berech. 21,60 %

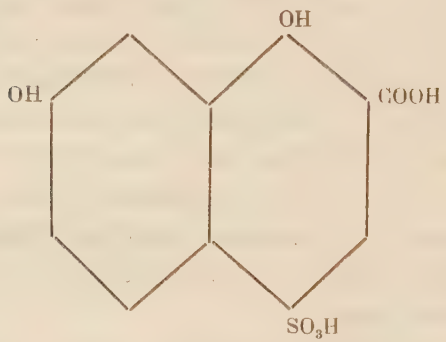
[1]) Ber. d. chem. Ges. 23, 806.

b) Natriumbestimmung:

0,4465 gr Sub lieferten 0,03935 gr Na =
8,81 %
berech. 9,20 %

Die schwach saure Lösung der Säure wird durch wenig Eisenchlorid violettblau gefärbt, die Färbung schlägt auf Zusatz von Soda in braunroth um. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren (3 procentiger Schwefelsäure) verliert sie glatt die Carboxylgruppe und geht in 1,2,7-Naphtoldisulfosäure über. Ihre Azoderivate sind mit denen der Naptholdisulfosäure identisch.

Dioxynaphtolmonosulfosäure.



400 Gr. Aetznatron wurden mit 100 Gr. Wasser geschmolzen, dann 100 Gr. Disulfonaphtolcarbonsäure portionsweise eingetragen und unter fortwährendem Umrühren bei 220—230° gegen eine Stunde erhitzt. Der Verlauf der Reaction lässt sich an dem zunehmenden Dickwerden der Schmelze erkennen und aus der fortschreitenden Bildung von Natriumsulfit titrimetrisch mit Jodlösung bestimmen. Doch muss hierbei

die schweflige Säure aus einer stark angesäuerten Probe der Schmelze durch Uebertreiben isolirt werden, da die gebildete Dioxynaphtolmonosulfosäure freies Jod absorbirt und die Endreaction stört. Nach dem beendigtem Schmelzen wurde die noch warme Schmelze vorsichtig mit Wasser verdünnt, unter tüchtigem Umrühren conc. Salzsäure zugefügt, bis zur schwach sauren Reaction. Es entwickeln sich dabei grosse Mengen Schwefeldioxyd. Beim Erkalten schied sich das saure Natronsalz in weissen Nadeln fast vollständig aus. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser genügte, dasselbe vollständig rein zu erhalten. Die Ausbeute ist ziemlich befriedigend: etwa 50 % der angewendeten Disulfosäure. Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser in derben Nadeln, welche in Wasser bedeutend schwerer löslich sind als das Ausgangsproduct.

Eine Natrium-Analyse für $C_{10}H_4(OH)_2SO_3NaCOOH$ berechnet ergab folgende Resultate:

0,5112 Gr. Sul. lieferten 0,1225 Gr. SO_4Na_2 =
0,03968 Gr. Na = 7,76 % Na
berech. = 7,52 % „

Das Baryumsalz dieser Säure ist, einmal abgeschieden, auch in heissem Wasser sehr schwer löslich. Silbersalze werden beim Kochen reducirt. Die neutralen Alkalisalze sind leicht löslich und bräunen sich langsam an der Luft durch Oxydation. Charakteristisch für die Säure ist ihr Anilinsalz. Kocht man diese Säure mit Anilin, so bleibt nach dem Beseitigen des überschüssigen Anilins ein sehr schön krystallisirender Körper zurück, der von verdünnten Mineralsäuren sehr schwer

von Alkalien sehr leicht zersetzt wird. Beim Kochen mit 50 % Schwefelsäure bei 130° zerfällt dieser stickstoffhaltige Körper in Anilin und Dioxynaphtolsäure auf die ich noch später zurückkommen werde.

Eine Stickstoffanalyse ergab für

$$C_{10}\ H_4\ (OH)_2\ COOH\ SO_3\ H.\ NH_2\ C_6\ H_5$$

berechnet folgende Resultate:

0,121 Gr. Sub. lieferten 3,5 cc N bei 17° C und 764 mm Druck:

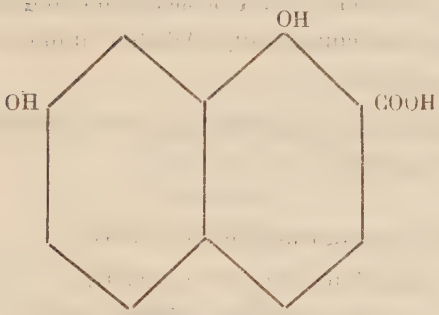
$$P = \frac{3{,}5 \cdot 764 \cdot 0{,}001256}{760\ (1 + 0{,}00367 \cdot 17)} = 0{,}00416068 \text{ Gr. N} =$$

3,44 % N

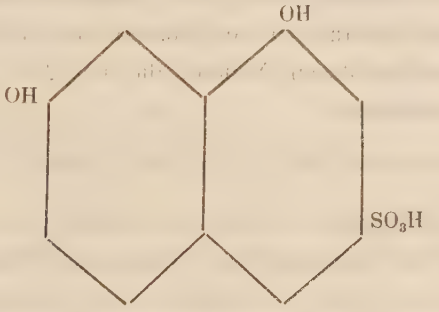
berechnet = 3,71 % „

Eisenchlorid färbt die schwachsaure Lösung der Säure grünlich blau (Indigoblau). Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die Säure leicht zu blaurothen Azofarbstoffen, die ihre Nuance auf Zusatz von Säuren oder Aetzakalien verändern. Die Combination mit Diazolbenzol ist in Alkalien leicht, in verdünnten Säuren ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in dunkelbraunvioletten Nädelchen. Ihre durch Zinkstaub in der Hitze entfärbte ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft auf Filtrirpapier vorübergehend rosaroth, dann bräunlich. (Die Reductionsproducte der Disulfonaphtolcarbonazofarbstoffe geben unter denselben Bedingungen — wie alle Naphtolorthoazofarbstoffe — eine bleibende intensiv blaue Färbung).

Dioxynaphtolsäure.



Es wurden 100 Gr. der Dioxynaphtolmonosulfosäure in 100 Gr. Wasser suspendirt, mit 200 cc. 50% Schwefelsäure versetzt und auf 130° erhitzt. Die Säure erlitt dabei eine auffallende Zersetzung. Angesichts der leichten Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe in der α-Naphtolcarbonsäure hätte man hierbei eine Bildung von Dioxysulfosäure von der Formel



erwarten sollen, auf die wir noch später zurückkommen werden. Statt dessen wurde die Sulfogruppe vollständig eliminirt und die Carboxylgruppe blieb unangegriffen zurück. Die klare Lösung scheidet in grosser Menge

bei dieser Temperatur fasst farblose Kryställchen ab, welche in Wasser schwer löslich sind und zur völligen Reinigung nur einmal aus Alkohol umkrystallisirt zu werden brauchen.

Eine Analyse ergab für $C_{10} H_5 (OH)_2 COOH$ berechnet folgende Resultate:

Verbrannte Substanzmenge: 0,1358 Gr.

Erhalten: CO_2 = 0,3225 Gr.

entsprechend: 0,08795 Gr. C =

= 64,78 %

berechnet = 64,47 %

Erhalten: H_2O = 0,0531 Gr. = 0,0058 Gr. H. =

= 4,27 %

berechnet = 3,92 %

Die Dioxynaphtolsäure löst sich kaum in Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und krystallisirt aus Alkohol und Essigsäure in langen fast farblosen Nadeln, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen.

Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung blau.

Die Alkalisalze der Säure lösen sich in Wasser sehr leicht mit schwach blauer Fluoressenz. Das Baryumsalz, welches durch Erwärmen mit Baryumcarbonat erhalten wurde, ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in langen glänzenden Nadeln von der Zusammensetzung

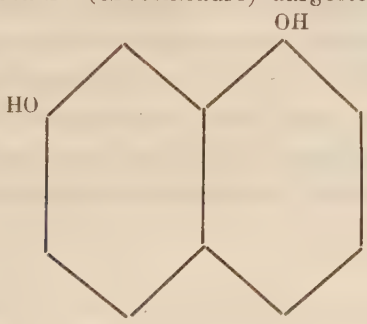
$$(C_{10} H_5 (OH)_2 COO)_2 Ba + 4 H_2O.$$

Zwei Baryumanalysen ergaben folgende Resultate:

1) 0,3756 Gr. Sub. lieferten 0,1405 Gr. Ba SO_4
entsprechend: 0,08261 Gr. Ba =
= 22,0 %

2) 0,3164 Gr. Sub. lieferten 0,1194 Gr. Ba SO_4
entsprechend: 22,15 %
berechnet: 22,24 %.

Auffallend ist bei dieser Säure die — im Vergleich zu α-Naphtolcarbonsäure — grosse Festigkeit der Carboxylgruppe. Beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren findet keine Veränderung statt, erst beim Erhitzen im Rohr auf 160° wird Kohlensäure abgespalten. Dieselbe Reaction findet statt beim Erwärmen der Säure auf ihren Schmelzpunkt, ferner beim Kochen mit o-Nitrotoluol, am glattesten merkwürdiger Weise beim Kochen mit Anilin. Kocht man die Säure mit Anilin, so fängt bald eine lebhafte Kohlensäureentwickelung an. Nach Beendigung der Reaction bleibt nach dem Abtreiben des Anilins mit Wasserdampf eine in heissem Wasser leicht lösliche Verbindung zurück, die beim Abkühlen in langen Nadeln krystallisirt und mit dem von A. Emmert[1]) aus 2,8-Naphtolsulfosäure (Croceinsäure) dargestellten



[1]) Ann. d. Chem. 241, 371.

identisch ist. Nur wurde der Schmelzpunkt desselben 3° niedriger gefunden, als angegeben (175° statt 178°) und die Reaction gegen Eisenchlorid insofern abweichend, als bei vorsichtigem Zusatz zur wässrigen Lösung sich zunächst eine weissliche Trübung bildet (wie bei α-Naphtol) die erst durch mehr Eisenchlorid blau gefärbt wird. Es löst sich in Chloroform ziemlich leicht, in Benzol schwer, am besten umkrystallisirbar ist es aus Xylol.

Eine für $C_{10}H_6(OH)_2$ berechnete Analyse ergab folgende Resultate:

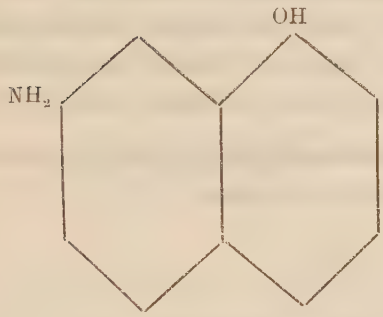
0,1488 Gr. Sub. lieferten:
0,4114 Gr. CO_2 = 0,11229 Gr. C
0,0719 Gr. H_2O = 0,00799 Gr. H

	Berech.	Gefun.
C =	75,0 %	75,40 %
H =	5,0 %	5,33 %.

Diese Methode der Darstellung des 1,7-Dioxynaphtalins ist viel einfacher als die von Emmert angegebene[1]) (durch Schmelzen des Natronsalzes der Bayerschen β-Naphtol-α-Sulfonsäure mit Aetzkali). Auch kann man zu dieser Verbindung direct aus der Dioxynaphtolmonosulfosäure gelangen, indem man Letztere im Rohr bei 160° erhitzt. Es wird dann nicht nur die Carboxylgruppe, sondern auch die Sulfogruppe abgespalten, und es entsteht dabei in reichlicher Menge 1,7-Dioxynaphtalin.

[1]) Ann. d. Chem. 241, 371.

7,1-Amidonaphtol.



10 Gr. Oxynaphtolsäure wurden mit conc. wässrigen Ammoniak im Rohr bei höherer Temperatur erhitzt. Die Carboxylgruppe wurde abgespalten. Aber auch die Hydroxylgruppen werden dabei angegriffen, und zwar je nach Versuchsbedingungen wird eine oder beide derselben durch Amid ersetzt. Bei 170—180° erhitzt entsteht fasst ausschliesslich Amidonaphtol, bei 200—210° bereits beträchtliche Mengen 1,7-Naphtylendiamin. Um die zwei nebeneinander entstandenen Producte zu trennen, wird die Flüssigkeit nach dem Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks mit Natronlauge versetzt. Das Amidonaphtol geht dabei in Lösung, und das in Natronlauge unlösliche Diamin wird mit Aether extrahirt und mit verdünnter Schwefelsäure als Salz ausgefüllt. Letzteres zeigte sämmtliche Eigenschaften der von Friedländer und Szymanski[1]) dargestellten Verbindung.

Amidonaphtol löst sich sowohl in Säuren wie in Aetzalkalien, fällt aus salzsauren Lösung auf Zusatz von Natriumbicarbonat als leicht zersetzlicher sich schnell

[1]) Ber. d. chem. Ges. 25, 2082.

bräunender krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser schwer, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich ist, am besten aber durch Lösen in Chloroform und ausfällen mit Ligroin gereinigt wird

Eine Stickstoffbestimmung ergab keine ganz scharfen Zahlen (berech. 8,8 % N gefund. 7,9 %).

Acetylverbindung.

$C_{10}\ H_6\ (OH)\ NH\ (COCH_3)$

Durch gelindes Erwärmen des Amidonaphtols mit Essigsäureanhydrid entsteht eine alkalilösliche Acetylverbindung die aus Essigsäure in weissen Nadeln vom Smp. 210-211° krystallisirt.

Die ausgeführten Analysen haben folgende Resultate ergeben:

1. C und H Bestimmung:

Verbrannte Substanzmenge . . . . 0,1040 Gr

a) Erhalten . . . . CO_2 = 0,2763 „
entsprechend = ... 0,0753 Gr. C =
= 71,08 %

b) Erhalten . . . . H_2O = 0,0502 Gr. =
entsprechend = ...0,00558 Gr. H =
= 5,26 %

berechnet . . . . . C = 71,76 %
H = 5,47 %

2. Stickstoffbestimmung:

Verbrannte Substanzmenge . . . . 0,1106 gr

Erhalten . . 6,4 cc N bei 14° C und 747 mm Druck, also

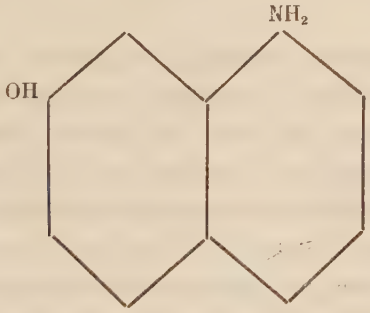
$$P = \frac{6{,}4\ (747)\ .\ 0{,}001256}{760\,(1+0{,}00367.14)} = 0{,}0075147 \text{ gr} =$$

$$= 6{,}8\ \%\ \text{N}$$

$$\text{berech.} = 6{,}94\ \%\ \text{N}$$

Eisenchlorid färbt die Lösung schmutzig violett.

Eine isomere Verbindung von derselben Stellung, welche die Amido und Hydroxylgruppe vertauscht enthält, das



wurde von Friedländer und Szymanski in kleiner Menge bei der Reduction von 1 . 7 Nitronaphtol erhalten, jedoch nicht näher beschrieben. Bequemer erhält man sie nach einer Angabe von L. Cassela und Co.[1]) durch Erhitzen von 1 . 7-Naphtylaminsulfosäure (δ. Säure von Cléve) mit Aetznatron auf 250-260°. Wir verdanken Herrn Dr. Kielbassinski darüber folgende Angaben:

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwerer in Aether, sehr schwer in

[1]) D. R. P. 69485.

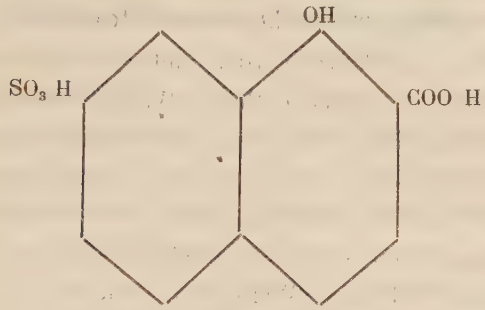
Benzol und Ligroin. Zur Reinigung wird sie zweckmässig aus Xylol, dann aus Wasser umkrystallisirt. Glänzende schwach bräunlich gefärbte Nadeln, die sich je nach Schnelligkeit des Erhitzens etwas über 200° (ohne zu schmelzen) zersetzen.

Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid grünblau, die salzsaure-grün unter Bildung eines Niederschlages derselben Farbe. Bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine alkalilösliche Monoacetylverbindung, die aus verdünnter Essigsäure in dicken Tafeln vom Schmp. 165° krystallisirt.

Amidonaphtol vereinigt sich sowohl mit Alkalien wie mit Mineralsäuren zu Salzen, deren Lösungen violettblau fluoresciren. Das Sulfat ist ziemlich schwer löslich. Mit Diazoverbindungen vereinigt es sich zu Azofarbstoffen, die je nach den Versuchsbedingungen völlig verschiedene Eigenschaften zeigen. So liefert es in schwach essigsaurer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure einen Farbstoff, dessen Alkalisalze rothviolett gefärbt sind, während die in Wasser fast unlösliche freie Farbstoffsäure blauviolett gefärbt ist. Unter diesen Bedingungen wirkt offenbar die Amidogruppe orientirend, so dass der Eintritt der Diazogruppe in der Parastellung zum Amid erfolgt. In alkalischer Lösung dagegen entsteht mit Diazobenzolsulfosäure ein blauvioletter Farbstoff, dessen Nuance beim Ansäuren in gelbbraun umschlägt.

Aehnliche Verschiedenheiten zeigen auch die sauren resp. alkalischen Combinationen des 7,1-Amidonaphtol.

1,2,7-Oxynaphtolmonosulfosäure.



Wie bei der Dioxynaphtolmonosulfosäure wurde auch bei Monooxynaphtoldisulfosäure ihr Verhalten gegen 50 % Schwefelsäure untersucht.

100 Gr. der Säure werden in der gleichen Menge Wasser suspendirt, mit 200 cc 50 % Schwefelsäure versetzt und auf 140° erhitzt. Die Disulfooxycarbonsäure wurde anfangs von der Schwefelsäure gelöst und bald darauf schied sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der aus 1,2,7-Oxynaphtolmonosulfosäure bestand. Die Säure wurde durch umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Baryumsalz.

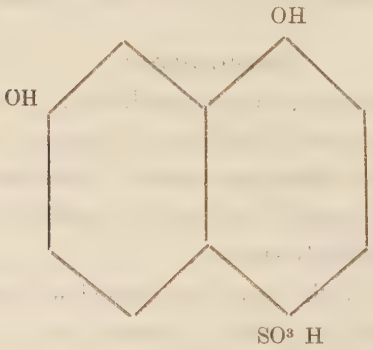
Uebersättigt man die heisse Lösung der Säure mit Chlorbaryum so scheidet sich beim Erkalten das Baryumsalz der Säure in Form von weissen Nädelchen aus. Eine Baryumanalyse ergab für $(C_{10}\ H_5\ COOH\ OH\ SO_3)_2\ Ba$ berechnet folgende Resultate:

0,3325 Gr. Sub. (bei 120° getrocknet lieferten
0,1169 Gr. Ba SO^4 = 0,06863 Gr. Ba =
= 20,67 %
berechnet = 20,42 %

Versuch der Ueberführung der 1,2,7-Oxynaphtolsulfosäure in Dioxynaphtolsäure.

15 Gr. der Säure wurden mit der 4fachen Menge Aetznatron und gleicher Menge Wasser unter stetigem Umrühren bei 220—230° gegen eine Stunde erhitzt. Es wurde aber dabei nicht nur die Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt, sondern auch die Carboxylgruppe wurde angegriffen, indem sie theilweise eliminirt wurde. Es entstand auf diese Weise ein Gemisch von Dioxynaphtolsäure und Dioxynaphtalin, und zwar letzteres in überwiegender Menge. Um die beiden Producte von einander zu trennen, wurde die warme Schmelze vorsichtig mit Wasser verdünnt, mit conc. Salzsäure schwach angesäuert und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde dann mit Natriumbicarbonat tüchtig umgeschüttelt. Die Säure ging dabei in das Natronsalz über, während das Dioxynaphtalin unverändert blieb.

1,7,4-Dioxysulfosäure.



5 Gr. des Natronsalzes der Dioxynaphtolsulfosäure wurden mit Wasser und einigen Tropfen Schwe-

felsäure im Rohr eingeschlossen und bei 160° einige Stunden erhitzt. Es gelang mir aber nicht, auf diese Weise durch Abspaltung der Carboxylgruppe die Dioxysulfosäure zu erhalten, denn es wurde dabei nicht nur die Carboxylgruppe, sondern auch die Sulfogruppe abgespalten, und es entstand anstatt der erwarteten Säure 1,7-Dioxynaphtalin. Auch bei niederer Temperatur (130°) wurde die Sulfogruppe abgespalten.

Die Salze der Dioxynaphtolsulfosäure erwiesen sich aber beständiger als die freie Säure. Beim Erhitzen des Natronsalzes der Säure im Rohre mit Wasser ohne Zusatz von Schwefelsäure, wurde blos die Carboxylgruppe adgespalten und es bildete sich dabei die 1,7,4-Dioxysulfosäure.

Die alkalische Lösung dieser Säure fluorescirt stark blau. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung eine schmutzig blaue Färbung, die nach einiger Zeit in grün übergeht. Mit Diazofarbstoffen combinirt sich die Säure zu blaurothen Azoverbindungen. Die durch Zinkstaub in der Hitze entfärbte Lösung färbt sich an der Luft auf Filtrirpapier vorübergehend roth, dann schmutzig.

Die Alkalisalze dieser Säure zeichnen sich durch ihre ausserordentliche Löslichkeit in Wasser aus, so dass es mir nicht gelang, durch Umkrystallisiren sie in reinem Zustande zu erhalten.

Baryumsalz.

Durch Erhitzen des Baryumsalzes der Dioxynaphtolmonosulfosäure im Rohre bei 130° wurde Kohlensäure abgespalten. Das so erhaltene Baryumsalz der

1,7,4-Dioxynaphtolsulfosäure ist ebenfalls ungemein leicht löslich in Wasser, so dass es aus diesem gar nicht auskrystallisirt. Um das Salz zu analysiren, wurde die wässrige Lösung desselben vom etwa vorhandenen Schmutz abfiltrirt zur Trockene verdampft und bei 120° getrocknet.

Eine Baryumanalyse, für die Formel

$$(C_{10}\ H_5\ (OH)_2\ SO_3)_2\ Ba$$

berechnet, ergab folgende Resultate:

0,3296 Gr. Sub. lieferten . 0,1225 Gr. $BaSO_4$
= 0,07202 Gr. Ba.
= 21,85 %.
berechnet: 22,27 %